

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-168073

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl.[°]

H 0 1 L 21/285

識別記号

3 0 1

F I

H 0 1 L 21/285

C

3 0 1 R

C 2 3 C 16/02

C 2 3 C 16/02

H 0 1 L 27/04

H 0 1 L 27/04

C

21/822

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平10-79988

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月26日

(31) 優先権主張番号

特願平9-265982

(32) 優先日

平 9 (1997) 9月30日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番
1 号

(72) 発明者 西川 伸之

神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番
1 号 富士通株式会社内

(72) 発明者 鈴木 寿哉

神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番
1 号 富士通株式会社内

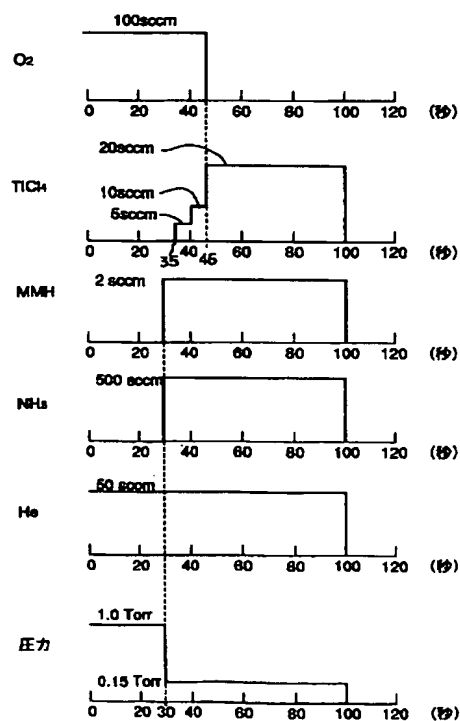
(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 誘電体膜の上に金属膜を成長する工程を含む半導体装置の製造方法に関し、導電膜の成長時に誘電体膜の膜質の劣化を防止し、誘電体膜のリーク電流を小さくすること。

【解決手段】 誘電体膜 5 の膜質改善処理の後に、誘電体膜 5 の表面を酸化性ガスを含む減圧雰囲気中に曝し、金属又は窒化金属よりなる誘電膜 6 を成長するための第一の反応ガスと第二の反応ガスを減圧雰囲気中に供給することにより、誘電体膜 5 上に第一の反応ガスと第二の反応ガスと酸化性ガスとの反応によって導電膜 6 を形成し、その形成の途中で酸化性ガスを停止又は低減することを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】半導体基板上に誘電体膜を形成する工程と、
 前記半導体基板に酸化性ガスを導入する工程と、
 前記酸化性ガス中に金属又は金属窒化物を成長する第 1 の反応ガスと第 2 の反応ガスを導入する工程と、
 ついで、前記酸化性ガスを減少させ、前記第 1 の反応ガス及び前記第 2 の反応ガスにより、前記誘電体膜上に前記金属又は前記金属窒化物を含む導電膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】前記誘電体膜を形成した後であって、前記酸化性ガスを導入する前に、前記誘電体膜を酸素を含む加熱雰囲気中または酸素を含むプラズマ雰囲気中に曝す工程をさらに有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】前記誘電体膜を酸素を含む加熱雰囲気中又は酸素を含むプラズマ雰囲気中に曝す工程は、第 1 のチャンバ内で行われ、
 前記異酸化性がすを導入する工程は、前記第 1 のチャンバとは異なる第 2 のチャンバ内で行われることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】誘電体膜の膜質を改善する処理を行う工程と、
 前記誘電体膜の表面を酸化性ガスを含む減圧雰囲気中に曝す工程と、
 金属又は窒化金属よりなる導電膜を成長するための第一の反応ガスと第二の反応ガスを前記減圧雰囲気中に供給することにより、前記誘電体膜上に前記第一の反応ガスと前記第二の反応ガスと前記酸化性ガスとの反応によって酸素含有金属層又は酸素含有金属窒化層を形成する工程と、
 前記第一の反応ガスと前記第二の反応ガスを反応させて、前記誘電体膜上に前記酸素含有金属層又は前記酸素含有金属窒化層を挟んで電極となる前記導電膜を形成する工程と、
 前記導電膜の形成の途中で前記酸化性ガスの供給を停止する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 5】誘電体膜の膜質を改善する処理を行う工程と、
 前記誘電体膜の表面を酸化性ガスを含む減圧雰囲気中に曝す工程と、
 金属又は窒化金属よりなる導電膜を成長するための第一の反応ガスと第二の反応ガスを前記減圧雰囲気中に供給することにより、前記誘電体膜上に前記第一の反応ガスと前記第二の反応ガスと前記酸化性ガスとの反応によって酸素を含む導電膜を形成する工程と、
 前記導電膜の形成の途中で前記酸化性ガスの流量を低減する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 6】前記酸化性ガスは、前記第一の反応ガスと前記第二の反応ガスの供給停止と同時に又はその後に停止されることを特徴とする請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】前記誘電体膜は、酸化誘電体からなることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】前記半導体基板と前記誘電体膜の間に金属、導電性金属酸化物又は金属窒化物よりなる下部電極を形成する工程を有することを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】前記下部電極は、タングステン、ルテニウム、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、窒化チタン、窒化タングステン、モリブデン、窒化モリブデン、タンタル、窒化タンタルのいずれかより形成されることを特徴とする請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】前記誘電体膜を形成する前に、前記半導体基板と前記誘電体膜の間に不純物を含む半導体層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】前記誘電体膜は、元素周期律表の 3 A 族、4 A 族又は 5 A 族の酸化物の成長か、チタン酸ジルコン酸鉛、ストロンチウムチタン酸素、チタン酸バリウムストロンチウム又はタンタル酸ストロンチウムビスマスのいずれかの成長によって形成されることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】前記酸化性ガスは、分子中に酸素を少なくとも 1 以上含む分子のガスであることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】前記ガスは、 O_2 、 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 NO_2 、 N_2O 、 NO であることを特徴とする請求項 12 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】前記減圧雰囲気中の前記酸化性ガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素の少なくとも 1 つによって希釈されことを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】前記誘電体膜を減圧雰囲気中で前記酸化性ガスに曝す工程は、上部電極となる前記誘電体膜を形成すると同じ反応室内で行われることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 16】前記誘電体膜の膜質改善のための処理は、前記雰囲気での酸化性ガスに曝す工程とは異なることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】前記導電膜を形成するための第一の反応ガスは、還元性元素を含むことを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 18】前記第一の反応ガスは、アンモニアガスを含むことを特徴とする請求項 17 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 19】前記導電膜を形成するための第二の反応ガスは、非還元性元素からなることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 20】前記第二の反応ガスは、 TiCl_4 、 TiI_4 、 TiBr_4 のいずれかであることを特徴とする請求項 19 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 21】前記導電膜は、窒化チタン膜、酸化窒化チタン膜又は酸化窒化チタン・窒化チタンの二層構造膜であることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、誘電体膜上に金属膜を成長する工程を含む半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】誘電体膜の成膜技術としては、大きく分けて物理的方法と化学的方法がある。物理的方法としては真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法があり、化学的方法としては CVD 法、ゾルゲル法、液相エピタキシャル法、容射法、微粒子焼結法、融体超急冷法がある。

【0003】また、配線となる金属膜又は金属窒化物を誘電体膜上に形成する技術としては物理的方法と化学的方法とがある。物理的方法の代表的なものとしてスパッタ法がある。スパッタ法は、成膜すべき薄膜の構成材料からなるターゲットに、グロー放電中でイオン化したガスを衝突させ、これによりターゲットから叩き出された粒子を基板に堆積する方法である。

【0004】化学的方法の代表的なものとして CVD 法がある。CVD 法は、成膜すべき薄膜を構成する元素の化合物のうちでガスになるものを反応炉の中に導入し、又はプラズマエネルギー等を用いて、化学反応によって基板表面に膜を成長させる方法であり、基板表面で平衡状態で成膜されるためによりよい結晶膜が得られる。しかし、近年の半導体デバイスにおいては、高集積化、三次元キャパシタの採用に伴いカバレッジの良好な成膜方法が要求されているので、金属膜又は金属窒化膜を形成するために CVD 法が一般化している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】キャパシタの誘電体膜として酸化物を CVD 法により成長する場合には、酸化物誘電体膜を良質に保持するために、誘電体膜の電流リークの原因となる酸素欠損を防止する必要がある。これに対し、誘電体膜の酸素を補うために、誘電体膜を熱酸化したり酸素プラズマに曝す方法がある。

【0006】しかし、CVD により金属膜や金属窒化膜を形成する際には、誘電体膜は還元雰囲気中に曝される。本発明者等は、還元ガスを用いてキャパシタの上部電極を形成する際にごく僅かの酸素を反応ガスに混合し、こ

れにより誘電体膜に酸素を供給するとともに、窒化チタンよりなる上部電極の抵抗の増大を防止することを、特開平 9-213659 号公報において提案している。そして、その酸素ガスの好ましい流量を、5 sccm 以下または総ガスの 1% 未満の量としている。その酸素ガスは上部電極の形成の最中のみならず、上部電極の形成前後にも反応室に導入している。

【0007】しかし、その程度の流量の酸素ガスでは、還元ガスを用いて上部電極を形成する際の酸素欠損による酸化物誘電体膜のリーク電流の低減や、誘電体膜の膜質の改善が十分に図れず、さらなる改良が必要となっている。本発明の目的は、キャパシタに用いる酸化物誘電体膜の酸素欠損を防止し、併せてキャパシタの上部電極の抵抗を低減することができる工程を有する半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】(1) 上記した課題は、図 3、図 4、図 20 に例示するように、半導体基板上に誘電体膜を形成する工程と、前記半導体基板に酸化性ガスを導入する工程と、前記酸化性ガス中に金属又は金属窒化物を成長する第 1 の反応ガスと第 2 の反応ガスを導入する工程と、ついで、前記酸化性ガスを減少させ、前記第 1 の反応ガス及び前記第 2 の反応ガスにより、前記誘電体膜上に前記金属又は前記金属窒化物を含む導電膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。

【0009】その半導体装置の製造方法において、前記誘電体膜を形成した後であって、前記酸化性ガスを導入する前に、前記誘電体膜を酸素を含む加熱雰囲気中または酸素を含むプラズマ雰囲気中に曝す工程をさらに有することを特徴とする。その半導体装置の製造方法において、前記誘電体膜を酸素を含む加熱雰囲気中又は酸素を含むプラズマ雰囲気中に曝す工程は、第 1 のチャンバ内で行われ、前記異酸化性がすを導入する工程は、前記第 1 のチャンバとは異なる第 2 のチャンバ内で行われることを特徴とする。

(2) 上記した課題は、図 3 に例示するように、誘電体膜の膜質を改善する処理を行う工程と、前記誘電体膜の表面を酸化性ガスを含む減圧雰囲気中に曝す工程と、金属又は窒化金属よりなる導電膜を成長するための第 1 の反応ガスと第 2 の反応ガスを前記減圧雰囲気に供給することにより、前記誘電体膜上に前記第 1 の反応ガスと前記第 2 の反応ガスと前記酸化性ガスとの反応によって酸素含有金属層又は酸素含有金属窒化層を形成する工程と、前記第 1 の反応ガスと前記第 2 の反応ガスを反応させて、前記誘電体膜上に前記酸素含有金属層又は前記酸素含有金属窒化層を挟んで電極となる前記導電膜を形成する工程と、前記導電膜の形成の途中で前記酸化性ガスの供給を停止する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。

(3) 上記した課題は、図4に例示するように、誘電体膜の膜質を改善する処理を行う工程と、前記誘電体膜の表面を酸化性ガスを含む減圧雰囲気中に曝す工程と、金属又は窒化金属よりなる導電膜を成長するための第一の反応ガスと第二の反応ガスを前記減圧雰囲気に供給することにより、前記誘電体膜上に前記第一の反応ガスと前記第二の反応ガスと前記酸化性ガスとの反応によって酸素を含む導電膜を形成する工程と、前記導電膜の形成の途中で前記酸化性ガスの流量を低減することを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。この場合、前記酸化性ガスを、前記第一の反応ガスと前記第二の反応ガスの供給停止と同時に又はその後に停止してもよい。

(4) 上記した(2)又は(3)の半導体装置の製造方法において、さらに以下のような特徴を有する。

【0010】前記誘電体膜は、酸化誘電体からなることを特徴とする。または、前記半導体基板と前記誘電体膜の間に金属、導電性金属酸化物又は金属窒化物よりなる下部電極を形成する工程を有することを特徴とする。下部電極は、タングステン、ルテニウム、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、窒化チタン、窒化タングステン、モリブデン、窒化モリブデン、タンタル、窒化タンタルのいずれかより形成される。

【0011】または、前記誘電体膜を形成する前に、前記半導体基板と前記誘電体膜の間に不純物を含む半導体層を形成する工程を有することを特徴とする。または、前記誘電体膜は、元素周期律表の3A族、4A族又は5A族の酸化物の成長か、チタン酸ジルコン酸鉛、ストロンチウムチタン酸素、チタン酸バリウムストロンチウム又はタンタル酸ストロンチウムビスマスのいずれかの成長によって形成されることを特徴とする。

【0012】または、前記酸化性ガスは、分子中に酸素を少なくとも1以上含む分子のガスであることを特徴とする。そのガスは、 O_2 、 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 NO_2 、 N_2O 、 NO の少なくとも1つを含むことを特徴とする。または、前記誘電体膜を減圧雰囲気中で前記酸化性ガスに曝す段階は、上部電極となる前記誘電体膜を形成すると同じ反応室内で行われることを特徴とする。

【0013】または、前記誘電体膜の膜質改善のための処理は、前記雰囲気での酸化性ガスに曝す段階とは異なることを特徴とする。または、前記減圧雰囲気中の前記酸化性ガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素の少なくとも1つによって希釈されことを特徴とする。または、前記誘電体膜を減圧雰囲気中で前記酸化性ガスに曝す工程は、上部電極となる前記誘電体膜を形成すると同じ反応室内で行われることを特徴とする。

【0014】または、前記誘電体膜の膜質改善のための処理は、前記雰囲気での酸化性ガスに曝す工程とは異なることを特徴とする。または、前記導電膜を形成するための第一の反応ガスは、還元性元素を構成要素として含

むことを特徴とする。この場合、前記第一の反応ガスは、アンモニアガスを含むものを採用してもよい。

【0015】または、前記導電膜を形成するための第二の反応ガスとして、非還元性元素を用いてもよい。この場合、前記第二の反応ガスとして、 $TiCl_4$ 、 TiI_4 、 $TiBr_4$ のいずれかを用いてもよい。または、前記導電膜は、窒化チタン膜又は酸化窒化チタン膜又は酸化窒化チタン・窒化チタンの二層構造膜であってもよい。

【0016】次に本発明の作用について説明する。本発明は、誘電体膜の上に金属膜又は金属窒化物よりなる導電膜をCVD法により成長するキャパシタの形成工程を含んでいる。誘電体膜の形成方法であるが、これにはTa(OC_2H_5)₅等の有機金属を用いるCVDが広く検討されている。このようなCVD法によれば、ソースから分解したカーボンや水素や CH_x が不純物として誘電体膜中に混入してしまい、誘電体膜とその上の電極との密着性の低下など、誘電体膜に悪影響を与える。そこで、酸素欠損のみならず、それらの不純物を除去し、良質な誘電体膜を得ることが必要となる。

【0017】一方、誘電体膜上に形成する導電膜もCVD法で行われ、その多くは還元雰囲気で行われるために、下地の酸化誘電体膜中の酸素を引く抜くおそれもあり、誘電率低下とリーク電流増大の原因になるし、結晶が劣化する原因にもなる。本発明によれば、酸化物誘電体膜の上に金属又は酸素又は窒素を含む金属よりなる導電膜を形成する場合に、まず多量の酸素を酸化物誘電体膜上に供給し、その酸素が残っている状態で導電膜形成の第一及び第二の反応ガスを導入し、導電膜を形成している途中で酸素量を低減したり、酸素を反応雰囲気から排除している。

【0018】これにより、誘電体膜上に金属又は金属窒化物からなる導電膜を形成する前に誘電体膜の酸素欠損を防止し、カーボン、水素、 CH のような不純物を酸化して誘電体膜から揮発させる。これにより誘電体膜の結晶性が改善し、リーク電流の低減が図れる。また、導電膜の形成のための第一の反応ガスとして還元性ガスを使用する場合には、酸化性ガスが還元作用を抑制するので、誘電体膜の酸素欠損が未然に防止される。

【0019】さらに、導電膜の形成の初期には、第一の反応ガス、第二の反応ガス及び酸化ガスによって誘電体膜の表面に酸素含有金属又は酸素含有金属窒化物の層が薄く又は島状に形成される。その金属酸化物又は金属酸化窒化物の層は、誘電体膜中の酸素が導電膜に拡散することを阻止する。金属酸化物又は金属酸化窒化物の層が誘電体膜上に形成された後には、誘電体膜への還元ガスの供給が酸素含有金属物又は酸素含有金属窒化物の層によって遮断されるので、その後の酸化性ガスの多量の供給は不要になる。

【0020】したがって、導電膜形成の初期に又は途中で第一及び第二の反応ガスに酸化性ガスを混ぜること

はきわめて重要である。また、導電膜の成膜中に多量の酸素含有ガスを導入し続けると、導電膜の酸素含有量が増えてシート抵抗が大きくなるので、導電膜が上部電極としての機能が損なわれるおそれがある。そのため、導電膜形成の途中で酸素分圧を低くして、導電膜の抵抗を小さくすることが重要である。導電膜抵抗を低減するためには、導電膜形成の初期又は途中で反応チャンバ内の酸素分圧を 1.5 mTorr 又はそれ以下にすることが好ましい。

【0021】なお、導電膜の形成前から導電膜形成初期(途中)まで導入する酸素分圧は 10 mTorr 以上が好ましく、或いは、導電膜形成時の 6.6 倍以上の酸素分圧にすることが好ましい。もしくは、酸化性ガスの分圧が還元性ガスの分圧の 1 倍以上であることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】そこで、以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。図 1(a)～図 1(d) は、本発明の実施形態に係る M I S (metal insulator semiconductor) 型のキャパシタの形成工程を示す断面図である。まず、図 1(a) に示すように、n 型のシリコン基板 1 の表面に、キャパシタ形成領域を囲むフィールド酸化膜 2 を形成する。このフィールド酸化膜 2 は、例えば窒化シリコンのマスクを使用する選択酸化法によって形成される。

【0023】続いて、全体に不純物がドーパされた非晶質シリコン膜 3 を CVD 法により 50 nm の膜厚に形成する。非晶質シリコン膜 3 は、シラン系ガスを使用して成長し、また、不純物としては、シリコン基板 1 と同じ導電型のもの、即ち本実施形態では燐又は砒素を使用している。非晶質シリコン膜 3 は、図 1(a) に示したようにフォトリソグラフィ法によりパターンニングされてキャパシタ形成領域およびその周辺に残される。

【0024】この後に、非晶質シリコン膜 3 の表面をアンモニア (NH₃) 雰囲気中に曝して、非晶質シリコン膜 3 の表面に薄い窒化シリコン層 4 を形成する。続いて、図 1(b) に示すように、CVD により膜厚 10 nm の酸化タンタル (Ta₂O₅) 膜 5 を非晶質シリコン膜 3 とフィールド酸化膜 2 の表面の上に成長する。Ta₂O₅ 膜 5 を成長する際に使用する反応ガスは例えば Ta(OC₂H₅)₅ (ペンタエトキシタンタル) である。

【0025】次に、酸素雰囲気中で Ta₂O₅ 膜 5 を 700 °C 以上の温度に数秒間加熱することによって Ta₂O₅ 膜 5 の結晶性を改善する。この酸素加熱を R T O (rapid thermal oxidizing) という。このとき、非晶質シリコン膜 3 表面の酸化は窒化シリコン膜 4 によって防止されている。なお、R T O 処理の代わりに酸素プラズマ処理を用いてもよい。

【0026】その後、Ta₂O₅ 膜 5 上に窒化チタン膜を形成するために、シリコン基板 1 を図 2 に示す減圧された反応チャンバ 21 に入れる。そして、Ta₂O₅ 膜 5 の

上に酸素ガスを供給した後に、図 1(c) に示すように窒化チタン膜 6 を CVD によって膜厚 50 nm の厚さに形成する。この窒化チタン膜 6 の少なくとも成長の前に酸素が Ta₂O₅ 膜 5 に供給されているので、そのような窒化チタン膜 6 を以下に酸素プリフロー処理による窒化チタン膜ともいう。

【0027】続いて、減圧雰囲気からシリコン基板 1 を取り出した後に、窒化チタン膜 6 をフォトリソグラフィ法によってパターンニングし、非晶質シリコン膜 3 の上方とこれに隣接するフィールド酸化膜 2 の上に残す。このパターンニングに使用する反応ガスは Cl₂ (塩素)、BCl₃ (三塩化ホウ素) であり、これらのガスによれば窒化チタン膜 6 のパターンニングが容易に行える。この反応ガスは、従来技術の欄で説明した TiN 膜のパターンニングに用いられるガスである。

【0028】これにより、非晶質シリコン膜 3 を下側電極、Ta₂O₅ 膜 5 を誘電体膜、酸素プリフロー処理による窒化チタン膜 6 を上側電極とした M I S 型のキャパシタの基本構造が完成する。さらに、プラズマ CVD 法によって、気化した T E O S (テトラエトキシシラン) を用いて、窒化チタン膜 6 を覆う SiO₂ 膜 7 を形成する。続いて、図 1(d) に示すように SiO₂ 膜 7 をフォトリソグラフィによりパターンニングしてフィールド酸化膜 2 上にある窒化チタン膜 6 の一部を露出させる開口部 8 を形成する。

【0029】その後、SiO₂ 膜 7 の上に配線 9 を形成する。その配線 9 の一部は、開口部 8 を貫通して窒化チタン膜 6 に接続される。その配線 9 は、下から Ti、TiN、AlCu の順に積層した三層構造となっている。以上のような工程によってシリコン基板 1 上にキャパシタを形成する工程が終了する。

【0030】次に、上述した図 1(c) に示す窒化チタン膜 6 を形成する方法を説明する。その成長は例えば図 2 に示すような CVD 装置を用いて行われ、例えば図 3 に示すような成長条件で行われる。図 2 に示す CVD 装置の反応チャンバ 21 内には、基板載置台を兼ねた下部電極 22 と、下部電極 22 に間隔をおいて対向するガスシャワー 23 が配置されている。ガスシャワー 23 は、第 1 のガス拡散室 23 a と第 2 のガス拡散室 23 b を有し、第 1 のガス拡散室 23 a の下面に形成された複数のガス放出孔と第 2 のガス拡散室 23 b に形成された複数のガス放出孔はそれぞれガスシャワー 23 の底部から別々に露出している。また、ガスシャワー 23 は上部電極としての機能を有し、高周波電源 R F に電氣的に接続されている。さらに、反応チャンバ 21 の底部の排気口 24 には開閉弁 25、ドラッグポンプ 26、ドライポンプ 27 が接続され、これらによって反応チャンバ 21 内を減圧するようになっている。

【0031】ガスシャワー 23 の第 1 のガス拡散室 23 a には第 1～第 3 のガスポンプ 31～33 に繋がる第 1

のガス管28が接続され、また第2のガス拡散室23bには第4、第5のガスボンベ34、35に繋がる第2のガス管29が接続されている。第1のガスボンベ31には四塩化チタンガス(TiCl_4)が詰められ、そのガス流量調整、供給開始、供給停止の動作は制御回路30を介して第1のマスフローコントローラ41によって制御される。第2のガスボンベ32には酸素(O_2)ガスが詰められ、そのガス流量調整、供給開始、供給停止の動作は制御回路30を介して第2のマスフローコントローラ42によって制御される。第3のガスボンベ33にはヘリウム(He)ガスが詰められ、そのガス流量調整、供給開始、供給停止の動作は制御回路30を介して第3のマスフローコントローラ43によって制御される。

【0032】第4のガスボンベ34にはMMH(モノメチルヒドラジン)ガスが詰められ、そのガス流量調整、供給開始、供給停止の動作は制御回路30を介して第4のマスフローコントローラ44により制御される。第5のガスボンベ35にはアンモニア(NH_3)ガスが詰められ、そのガス流量調整、供給開始、供給停止の動作は制御回路30を介して第5のマスフローコントローラ45により制御される。

【0033】そのようなCVD装置を用いて窒化チタン膜6を形成する場合には、制御回路30によって第1～第5のマスフローコントローラ41～45を制御して例えば図3に示すようなフローになるように流量調整と供給開始、供給停止の各動作が行われる。その動作を以下に説明する。まず、 Ta_2O_5 膜5が形成されたシリコン基板1をCVD装置の反応チャンバ21内の下部電極22上に置いた後に、開閉弁25を開いてドラッグポンプ26、ドライポンプ27によって反応チャンバ21内を減圧するとともに、下部電極22の下ヒータHの加熱によってシリコン基板1の温度を500℃に設定する。

【0034】このような状態から、第2及び第3のマスフローコントローラ42、43を操作して、図3に示すように、反応チャンバ21内に酸素(O_2)ガス、ヘリウム(He)ガスをそれぞれ流量100sccm、50sccmで供給するとともに、減圧雰囲気中の圧力を1.0Torrに設定する。このように反応チャンバ21内に多量の酸素を添加することで反応チャンバ21内を十分な酸素雰囲気にし、この後のアンモニア(NH_3)ガスとモノメチルヒドラジン(MMH)ガスの導入時における Ta_2O_5 膜5の還元が防止される。また、減圧酸素雰囲気は、 Ta_2O_5 膜5の成長時に Ta_2O_5 膜5内に含有された炭素、水素のそれぞれを酸素と結合させて揮発性の CO_x 、 H_2O などを生成させる。これにより、炭素、水素及びCH基を Ta_2O_5 膜5から取り除く。これにより Ta_2O_5 膜5の結晶性が良くなりリーク電流が低減する効果もある。さらに、TiN膜6に含まれる不純物、例えば塩素を酸素と置換する効果もある。

【0035】この場合、酸素ガスの流量を5sccmよりも

十分に大きくして Ta_2O_5 膜5中に酸素が拡散できるようになされている。酸素及びヘリウムの供給開始から30秒経過した後に第4及び第5のマスフローコントローラ44、45を開いて、図3に示すように、 NH_3 ガスとMMHガスをそれぞれ流量500sccm、2sccmでチャンバ21内に導入し、同時に減圧雰囲気中の圧力を0.15Torrにする。さらに、酸素供給開始から35秒経過した後に第1のマスフローコントローラ41を開いて、図3に示すように、5sccmの流量で TiCl_4 を反応チャンバ21内に導入する。

【0036】なお、 TiCl_4 ガスの反応チャンバ21への導入は、最初から20sccmにしてもよい。上述した TiCl_4 ガスの導入の開始から5秒経過した後に TiCl_4 ガスの流量を10sccmに増やし、さらに TiCl_4 ガスの導入の開始から10秒経過後に TiCl_4 ガスの流量を20sccmまで増やす。

【0037】この TiCl_4 ガスの流量を20sccmに増加すると同時に、即ち、酸素導入開始から45秒経過後に、第2のマスフローコントローラ42を調整して酸素ガスのチャンバ21への供給を停止する。これにより、 Ta_2O_5 膜5の還元を防止するとともに、TiN膜6との界面に酸素濃度の高いTiNが形成される。また、酸素供給停止後に成膜されたTiN膜6には酸素が添加されていないために、TiN膜6は低抵抗になる。

【0038】そのように、 TiCl_4 ガスを20sccmに増加させた時点で窒化チタン(TiN)膜6の成長が開始する。さらに、窒化チタン膜6の成長を開始してから55秒経過後に、窒化チタン膜6の成長を終えるために、第1、第3、第4及び第5のマスフローコントローラ41、43～45内の弁を閉じて、 TiCl_4 、He、 NH_3 、MMHのガスの供給を停止する。これにより、減圧雰囲気中の圧力が低下する。

【0039】以上のガスコントロール条件によって窒化チタン膜6を形成するが、この窒化チタン膜6は酸素ブリフロー処理によって形成された窒化チタン膜であって、窒化チタン膜6の下層部には酸素が含まれる。よって、図1(c)に示すように、 Ta_2O_5 膜5とTiN膜6との界面にのみ TiO_x 又は TiON 膜6aが形成される。ところで、 Ta_2O_5 膜5上に窒化チタンを成長する条件は図3に示すような条件に限るものではなく、例えば図4に示すように窒化チタン膜を成長する最中に微量な酸素を減圧雰囲気に導入してもよい。これによって成長する膜は、下層部から上層部まで酸素を含む酸化窒化チタン(TiON)膜である。

【0040】図4では、酸素ガス以外は図3に示したと同じガスフロー条件に設定している。即ち、図5(a)に示すように、 Ta_2O_5 膜5が上に形成されたシリコン基板1を減圧された反応チャンバ21内に置く。そして、減圧雰囲気中で基板温度を500℃に設定した状態から、その減圧雰囲気に O_2 ガス、Heガスをそれぞれ流量100

sccm、50 sccmで供給するとともに、減圧雰囲気中の圧力を1.0 Torrに設定する。

【0041】 O_2 及びHeのガス供給開始から30秒経過した後に、 NH_3 ガスとMMHガスをそれぞれ流量500 sccm、2 sccmで減圧雰囲気に導入し、同時に減圧雰囲気中の圧力を0.15 Torrまで低下させる。さらに、酸素供給開始から35秒経過した後に、 $TiCl_4$ ガスを5 sccmの流量で減圧雰囲気に導入を開始すると同時に酸素ガスの流量を5 sccmに減らす。

【0042】 $TiCl_4$ ガスの導入の開始から5秒経過した後に $TiCl_4$ ガスの流量を10 sccmに増やし、さらに $TiCl_4$ ガスの導入の開始から10秒経過後に $TiCl_4$ ガス流量を20 sccmまで増やす。これにより、図5(b)に示すように、酸素含有窒化チタン膜16が形成される。酸素含有窒化チタン(TiON)膜16の成長は、 $TiCl_4$ ガスを導入した時点から開始する。TiON膜16の成長を開始してから55秒経過後に、TiON膜16の成長を終えるために、 O_2 、 $TiCl_4$ 、MMH、 NH_3 、Heのそれぞれのガスの導入を停止する。これにより、減圧雰囲気中のガス圧力が低下する。酸素の流量が5 sccm以下の場合には、図4の二点鎖線に示すように、TiON膜16の形成後に停止させてもよい。

【0043】次に、酸素プリフロー処理による窒化チタン膜、酸素含有窒化チタン膜、窒化チタン膜の比抵抗と温度の関係を調べたところ図6、図7のような結果が得られた。図6、図7において、○のプロットは酸素を殆ど含まない窒化チタン膜の比抵抗を示し、△のプロットは図3に示した条件で形成した酸素プリフロー処理による窒化チタン膜の比抵抗を示し、□のプロットは図4酸素を2 sccmの流量で導入した反応チャンバ21内で形成された酸化窒化チタン膜の比抵抗を示し、▽のプロットは酸素を5 sccmの流量で導入した反応チャンバ21内で形成された酸化窒化チタン膜の比抵抗を示している。

【0044】図6によれば、酸素プリフロー処理による窒化チタン膜、酸素含有窒化チタン膜、窒化チタン膜はそれぞれ成長温度に影響されずにほぼ一定の比抵抗値が得られることがわかる。また、図6に基づいて横軸を成長条件に書き換えて得られた図7によれば、成長条件の相違による比抵抗値の大小が比較できる。図4のガスフローに従って形成された酸素含有窒化チタン膜は、全体に僅かな酸素を含んでいるので、図3のガスフローに従って形成した酸素プリフロー処理による窒化チタン膜6よりも大きな抵抗となっている。しかし、比抵抗が2000 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下であればキャパシタの上側電極としての機能が十分であるので、酸素の流量を5 sccm以下であれば問題はない。

【0045】しかし、TiON膜16を形成する前に酸素流量が5 sccmとなるように第二のマスフローコントローラ42を調整すると、 Ta_2O_5 膜5に供給する酸素流量が少なすぎる。これは、TiON膜16の形成前に酸素流量が5

sccmしか流れていないと、十分に Ta_2O_5 膜5の膜質の改善、TiON膜16と Ta_2O_5 膜5の界面に還元防止用のブロック層(酸素含有膜)を形成することができないからである。ここでは、TiON膜16の形成前と形成最中では酸素ガスを33 sccm(6.6倍)以上、例えば図4に示すように100 sccm流した後に、図4の実線又は一点鎖線に示すように酸素流量を5 sccm以下にステップ状に減少させる必要がある。

【0046】なお、酸素プリフロー処理による窒化チタン膜と2 sccmで酸素を導入して形成したTiON膜と酸素を全く導入しない従来技術とを比較しても図6、図7からわかるように、比抵抗値は殆ど変わらない。酸素含有窒化チタン膜16の成長時の酸素流量と酸素含有窒化膜16中の酸素含有量との関係を調べると、図8のようになり、酸素流量の調整によってTiON膜16中の酸素含有量を制御できることが確認された。図8は、酸素含有窒化膜16の成長の際の酸素流量を低下させる流量を2 sccm、5 sccm、10 sccm、0 sccmとした場合を示している。なお、図9に示すXRD(X-ray diffraction)スペクトラムによれば、酸素流量を増やすにつれて酸素含有窒化チタンがTiN結晶から外れていくことがわかる。

【0047】次に、図3、図4のガスフローチャートに従って Ta_2O_5 膜5上に成長したチタン化合物膜(上側電極)のリーク電流と従来法で形成したチタン化合物のリーク電流とを比較した結果を次に説明する。但し、以下の説明では図3に示した条件をガスフローチャートA、図4で示した条件をガスフローチャートBとする。また、従来技術は、酸素を導入しないということ以外は図3、図4と同じ条件で Ta_2O_5 膜の上にTiN膜を成長してキャパシタを形成するものである。

【0048】なお、従来法で上側電極を形成する方法は、R. Tamaru et al., Proceedings of VMIC (1997), p. 571に記載された方法を用いた。図10は、非晶質シリコン膜3をプラス側、配線9をマイナス側としてキャパシタに電圧を印可した場合のキャパシタのリーク電流を示すものである。ガスフローチャートA又はBを含む工程で形成した本実施形態のキャパシタは、従来技術によって形成したキャパシタよりもリーク電流が1桁少ないことがわかる。

【0049】図11は、非晶質シリコン膜3をマイナス側、配線9をプラス側としてキャパシタに電圧を印可した場合のキャパシタのリーク電流を示すものである。ガスフローチャートA又はBを含む工程で形成した本実施形態のキャパシタは、従来技術によって形成したキャパシタよりもリーク電流が1桁少ないことがわかる。なお、図10、図11ともに、 Ta_2O_5 膜5の膜厚を10 nm、 Ta_2O_5 膜5成長後のRTOを850℃とした。また、ガスフローチャートAで成長したときの SiO_2 換算膜厚は3.2 nm、ガスフローチャートBで成長したときの SiO_2 換算膜は3.18 nm、従来技術によるキャパシタに

については3.1nmであった。その膜厚はC-V特性より見積もった。

【0050】そのようなリーク電流は、上側電極を97%窒素、3%水素を含む雰囲気においてどのように変化するかを調査したところ、図10は図12のようになって実質的に変化は見られず、また図11は図13のようになって実質的に変化しなかった。従ってTiN膜又はTiON膜は、Ta₂O₅膜を還元雰囲気から遮断していることがわかる。

【0051】なお、水素と窒素雰囲気にシリコン基板1を置いた時間は30分であり、その間にシリコン基板を450℃で加熱した。次に、ガスフローチャートAの条件により形成した窒化チタン膜6からTa₂O₅膜5までの酸素の分布と、従来技術により形成したTiN膜からTa₂O₅膜までの酸素の分布を調べた結果について説明する。ただし、Ta₂O₅膜には酸素が含まれているので、酸素の存在を明確にするためにTa₂O₅膜の代わりにシリコン基板を用いてそのシリコン基板上にガスフローチャートAの条件で窒化チタン膜6を形成した。

【0052】その実験により、図14の～に示すようなAES (Auger Electron Spectroscopy) 分析結果が得られた。即ち、従来技術により形成したTiN膜とシリコン基板の界面に表れる酸素分布ピーク(図14)と、本実施形態の酸素プリフロー処理によるTiN膜6とシリコン基板の界面に表れる酸素分布のピーク(図14、)を比べると本実施形態のピークの方が大きかった。したがって、シリコン基板の表面に酸素が多く供給されていることから、Ta₂O₅膜5(誘電体膜)の酸素不足による劣化が回避され、また、NH₃による還元雰囲気からも守られていることがわかる。実際に成長したTa₂O₅膜5の組成比は、化学量論比に沿った値を示した。また、ガスフローチャートAの条件により成長した酸素プリフロー処理によるTiN膜6に含まれる塩素は約1/5に減少し、塩素による金属の腐食が大幅に抑制され、TiN膜6とTa₂O₅膜5の密着性が向上する。塩素が減少したのは、酸素プリフロー処理によるTiN膜6中の塩素が酸素に置換されたからと考えられる。

【0053】なお、ガスフローチャートAに示したようなMMHガスを供給しない場合には、酸素プリフロー処理によるTiN膜6とシリコン基板の界面での酸素含有量がMMHガスを供給する場合に比べて少し減少していることが図14の、からわかるが、の場合であっても従来技術で形成したTiN膜よりは酸素含有量が多いので、ガスフローチャートAにおいてMMHガスを省略してもよい。

【0054】なお、図15は、図14におけるとの結果を分かり易くするために、縦軸を大きくして表した図である。また、酸素プリフロー処理による窒化チタン膜と、酸素流量を2sccmまたは5sccmとして形成したTiON膜と、酸素を全く導入しない従来技術の窒化チタン膜

のそれぞれの成長速度を調べたところ図16のようになった。図16によれば、窒化チタンの酸素導入時間が長く、酸素含有量が多いほど成長速度が低下している。従って、酸素プリフロー処理による窒化Ti膜を採用することにより、Ta₂O₅膜5の還元を防止し、Ta₂O₅膜5から窒化チタン膜6への酸素抜けを防止し、さらに窒化チタン合金よりなる上側電極の成長速度を高く維持するために好ましいことがわかった。

【0055】ところで、図1に示した実施形態では、下側の電極として非晶質シリコン膜3を適用したMIS構造のキャパシタについて説明したが、下側の電極を金属から構成するMIM(metal insulator metal)構造のキャパシタの製造工程でも図3、図4の条件を採用して上側の電極を形成しても良い。次に、MIM構造のキャパシタの製造工程について簡単に説明する。

【0056】まず、図1(a)に示したと同様に、シリコン基板1の表面のキャパシタ領域の上に不純物をドーブした非晶質シリコン膜3を形成する。その後、図17(a)に示すように、CVD法により非晶質シリコン膜3の露出した面の上にタングステン膜10を10nmの厚さに選択成長する。その後、アンモニア雰囲気中でタングステン膜10の表面を窒化して窒化タングステン(WN)膜11を成長する。この窒化処理は、タングステン膜10表面の酸化を防止するために形成される。

【0057】この後に、図17(b)に示すように、タングステン膜10及びフィールド酸化膜2の上にTa₂O₅膜5を成長し、その表面を酸素プラズマ又は酸素含有ガスプラズマによって酸化する。その条件はO₂ガスを200sccm、成長温度を350℃、高周波力パワーを800W、3分間の処理である。次に、図3のガスフローチャートA又は図4のガスフローチャートBに従って、図17(c)に示すようにTa₂O₅膜5の上に酸素プリフロー処理によるTiN膜6又はTiON膜16を成長する。これにより、タングステン膜10を下側電極、Ta₂O₅膜5を誘電体膜、酸素プリフロー処理によるTiN膜6又はTiON膜16を上部電極としたMIM構造のキャパシタの基本構造が形成される。

【0058】さらに、図17(d)に示すように、キャパシタを覆うSiO₂膜7を形成した後に酸素プリフロー処理によるTiN膜6又はTiON膜16の一部を露出する開口部8をSiO₂膜7に形成し、さらに開口部8を通して酸素プリフロー処理によるTiN膜6又はTiON膜16に接続する配線9をSiO₂膜7の上に形成する。なお、タングステン膜10以外の図17(a)～(d)に示した各膜の厚さは、図1(a)～(d)に示す膜と同じにする。

【0059】図4に示すガスフローチャートBにより形成したTiON上側電極を有するMIM型キャパシタのリーク電流を従来技術により形成したTiN上側電極を有するMIM型キャパシタのリーク電流と比較したところ図18、図19に示すような実験結果が得られた。その従来

技術というのは、上側電極となる TiN 膜の成長工程で酸素を導入しない他は図 4 と同じ条件で TiN 膜を成長する技術である。

【0060】図 18 は、非晶質シリコン膜 3 をプラス側、配線 9 をマイナス側としてキャパシタに電圧を印可した場合のキャパシタのリーク電流を示すものである。ガスフローチャート B の上側電極形成工程を経て形成した本実施形態の MIM 型のキャパシタは、従来技術によって形成した MIM 型のキャパシタよりもリーク電流が 3 桁少ない。

【0061】図 19 は、非晶質シリコン膜 3 をマイナス側、配線 9 をプラス側としてキャパシタに電圧を印可した場合のキャパシタのリーク電流を示すものである。ガスフローチャート B の上側電極形成工程を経て形成した本実施形態の MIM 型のキャパシタは、従来技術によって形成した MIM 型のキャパシタよりリーク電流が 2 桁少ない。

【0062】図 17 (a) ～図 17 (d) に示した工程においても、TiON 膜 16 又は TiN 膜 6 から Ta₂O₅ 膜 5 の境界部分に最も酸素含有量のピークが表れること、Ta₂O₅ 膜 5 は化学量論比にしたがって形成されること、TiON 膜 16 又は TiN 膜 6 に含まれる塩素は約 1/5 に減少すること、塩素による金属の腐食が大幅に抑制され、TiON 膜と Ta₂O₅ 膜の密着性が向上することは、図 1 (a) ～図 1 (d) に示した工程と同じように現れる。

【0063】図 3 及び図 4 のガスフローチャートでは、TiON 膜又は酸素プリフロー処理による TiN 膜を成長する前に酸素ガスを供給しているが、酸素原子を 1 原子以上含む構造の分子を含むガス、例えば水 (H₂O)、過酸化水素 (H₂O₂)、オゾン (O₃)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO₂) 又は酸化窒素 (NO、N₂O 又は NO₂) のガスを含むガスを用いてもよい。そのガスは、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar)、窒素 (N₂) の少なくとも 1 つのガスによって希釈可能なガスが好ましい。

【0064】また、誘電体膜の上に TiON 又は TiN のような金属窒化膜の代わりに、ルテニウム、イリジウム、タングステン等の他の金属を形成する場合にも、酸素含有ガスを減圧雰囲気中に導入してもよい。誘電体膜としては、Ta₂O₅ の代わりにチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)、ストロンチウムチタン酸素 (SrTiO)、チタン酸バリウムストロンチウム (BST) 又はタンタル酸ストロンチウムビスマ (SBT 又は Y1) を用いたり、又は、元素周期律表の 3A 族、4A 族、5A 族の酸化物を用いてもよい。

【0065】誘電体膜の上に形成する金属膜又は金属窒化膜を CVD 法により形成する場合に、反応の励起方法は熱、光、プラズマの少なくとも 1 つの方法を含むようにすることが好ましい。なお、MIS 型又は MIM 型のキャパシタは、上記した構造に限るものではなく、例え

ば下部電極の断面が T 字状のキャパシタ、フィン型のキャパシタ、その他の構造のキャパシタであってもよい。その下部電極の構成材料として、窒化タングステン (WN_x) のみならず、ルテニウム (Ru)、酸化ルテニウム (RuO_x)、酸化イリジウム (IrO_x)、窒化チタン (TiN)、モリブデン (Mo)、窒化モリブデン (MoN)、タンタル (Ta)、窒化タンタル (Ta₂N) などの金属、導電性酸金属酸化物、金属窒化物がある。

【0066】さらに、上記した四塩化チタンの代わりに、ヨウ化チタン (TiI₄)、臭化チタン (TiBr₄)、フッ化チタン (TiF₄) を用いてもよい。また、アンモニア、MMH の代わりに、N₂H₄、ヒドラジンのアルチル化合物、アミン系物質を用いてもよい。ところで、T. Tamura et al., Proceedings of VMIC (1997), p. 571 の文献では、TiCl₄ を先に反応室に導入することにより、Ta₂O₅ が還元雰囲気に曝されていることを回避している。しかし、本発明のように、酸素を先に導入する方法を用いる場合には、アンモニアガス、モノメチルヒドラジンガスと四塩化チタンガスの導入の順序はどちらが先でもよい。また、成膜圧力を下げることによりステップカバレッジの良い膜が形成される。

【0067】例えば、図 20 に示すように、NH₃ ガスと MMH ガスよりも先に TiCl₄ ガスを導入してもよい。以上の説明では、酸素プリフロー処理による窒化チタン膜、酸素含有窒化チタン膜をキャパシタの上部電極として用いる技術について説明したが、それらの膜を MOS トランジスタのゲート電極に用いてもよい。

【0068】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、誘電体膜の上に金属又は金属窒化物よりなる電極を形成する前に酸化性ガスを誘電体膜の表面に供給するようにしたので、誘電体膜を形成する際に誘電体膜内に取り込まれる不純物を除去して誘電体膜の結晶性を改善してリーク電流を低減することができる。

【0069】その酸化性ガスは、金属膜又は金属窒化膜を形成する際に用いる還元性ガスの導入の少なくとも初期の状態まで流すことにより、還元性ガスによって酸化誘電体膜中の酸素欠陥が防止される。酸化性ガスを金属膜又は金属窒化膜の形成の最後まで導入する場合には、酸化性ガスの流量を低減することにより、金属膜又は金属窒化膜の抵抗率の上昇を防止できる。

【0070】金属膜、金属窒化膜と誘電体膜中に形成される酸素含有金属、酸素含有窒化金属は、誘電体中の酸素が金属膜、金属窒化膜に拡散することを防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 (a) ～(d) は、本発明の実施形態に係る MIS 型キャパシタを形成する工程を示す断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の実施形態のキャパシタの上部電極を形成するための CVD 装置の構成図である。

【図 3】図 3 は、図 1 (c) に示した上側電極となる金属

膜を成長する際のガス及び圧力の第1のガスフローチャートAを示す図である。

【図4】図4は、図1(c)に示す示した上側電極となる金属膜を成長する際のガス及び圧力の第2のガスフローチャートBを示す図である。

【図5】図5(a)、図5(b)は図4に示す第2のガスフローチャートによりキャパシタの上側電極を形成する工程を示す断面図である。

【図6】図6は、本発明に用いる酸素プリフロー処理による窒化チタン膜と本発明に用いる窒化酸化チタン膜と従来技術による窒化チタン膜の成長温度と比抵抗の関係を示す図である。

【図7】図7は、本発明に用いる酸素プリフロー処理による窒化チタン膜と本発明に用いる窒化酸化チタン膜と従来技術による窒化チタン膜と各比抵抗の相違を示す図である。

【図8】図8は、本発明に用いる窒化酸化チタン膜の酸素含有量と従来技術による窒化チタン膜の酸素含有量の違いを示す図である。

【図9】図9は、本発明に用いる窒化酸化チタン膜の酸素含有量と従来技術による窒化チタン膜の結晶構造の違いを示すXRDスペクトラム図である。

【図10】図10は、図1(d)に示す構造のMIS型キャパシタと従来方法により形成したMIS型キャパシタのリーク電流を示す第1の特性図である。

【図11】図11は、図1(d)に示す構造のMIS型キャパシタと従来方法により形成したMIS型キャパシタのリーク電流を示す第2の特性図である。

【図12】図12は、図3の条件によってMIS型キャパシタを形成した後に、そのMIS型キャパシタを水素、窒素雰囲気中に450℃、3分でおいた場合のリーク電流を示す第1の特性図である。

【図13】図13は、図3の条件によってMIS型キャパシタを形成した後に、そのMIS型キャパシタを水素、窒素雰囲気中に450℃、3分でおいた場合のリーク

電流を示す第2の特性図である。

【図14】図14は、図3に示すチャートに従って形成した酸素プリフロー処理による窒化チタン膜とその下のシリコン基板との酸素分布を示す図である。

【図15】図15は、図14の縦軸のスケールを変更した図である。

【図16】図16は、本発明に用いる窒化酸化チタン膜の酸素含有量と従来技術による窒化チタン膜の成長速度の違いを示す図である。

10 【図17】図17(a)～(d)は、本発明の実施形態に係るMIM型キャパシタを形成する工程を示す断面図である。

【図18】図18は、図17(d)に示す構造のMIM型キャパシタと従来方法により形成したMIM型キャパシタのリーク電流を示す第1の特性図である。

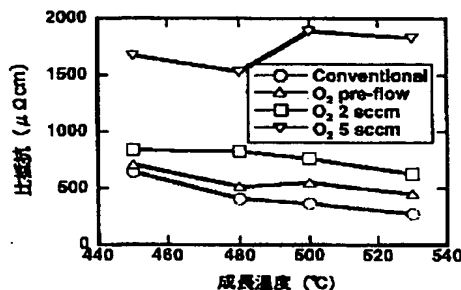
【図19】図19は、図17(d)に示す構造のMIM型キャパシタと従来方法により形成したMIM型キャパシタのリーク電流を示す第2の特性図である。

20 【図20】図20は、図1(c)に示す示した上側電極となる金属膜を成長する際のガス及び圧力の第3のガスフローチャートを示す図である。

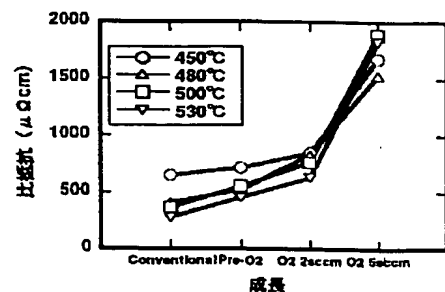
【符号の説明】

1…シリコン基板（半導体基板）、2…フィールド酸化膜、3…非晶質シリコン膜、4…窒化シリコン膜、5…Ta₂O₅膜（誘電体膜）、6…酸素プリフロー処理によるTiN膜（金属窒化膜）、7…SiO₂膜、8…開口部、9…配線、10…タングステン膜、11…窒化タングステン膜、16…TiON膜、21…反応チャンバ、22…下部電極、23…ガスシャワー、23a…第1のガス拡散室、23b…第2のガス拡散室、24…排気口、25…開閉弁、26…ドラッグポンプ、27…ドライッポンプ、28…第1のガス管、29…第2のガス管、30…制御回路、31～35…ガスポンプ、41～45…マスフローコントローラ。

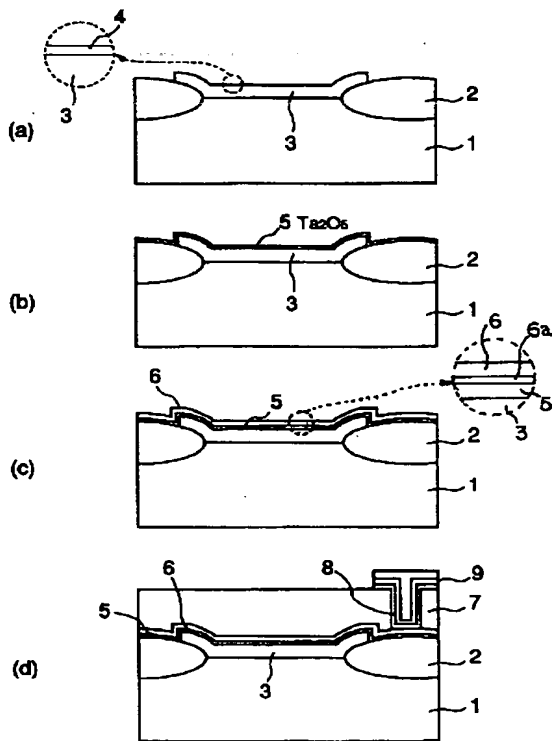
【図6】



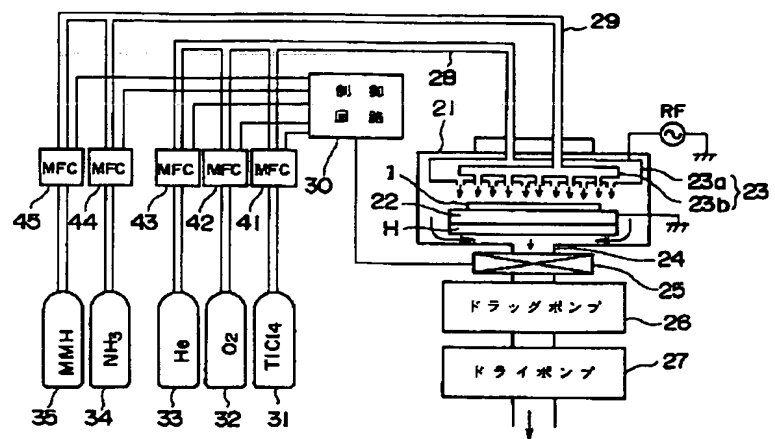
【図7】



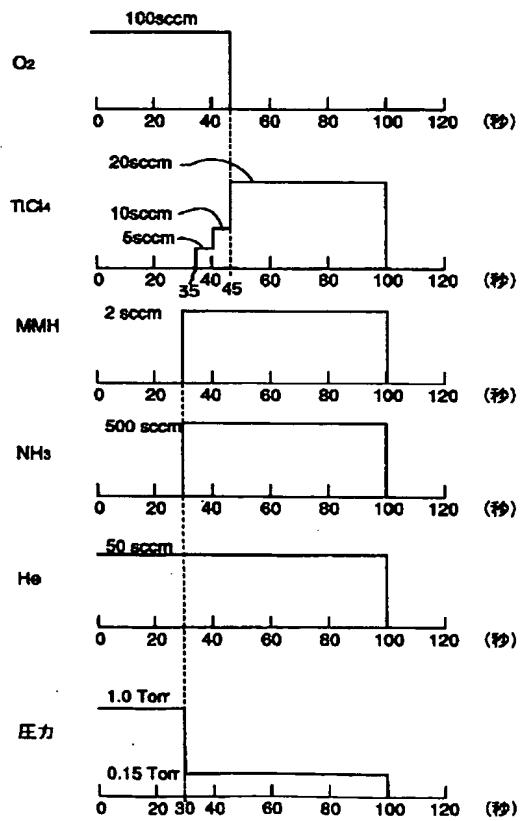
【図1】



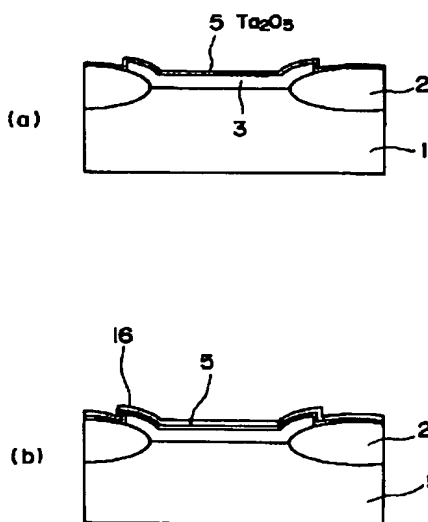
【図2】



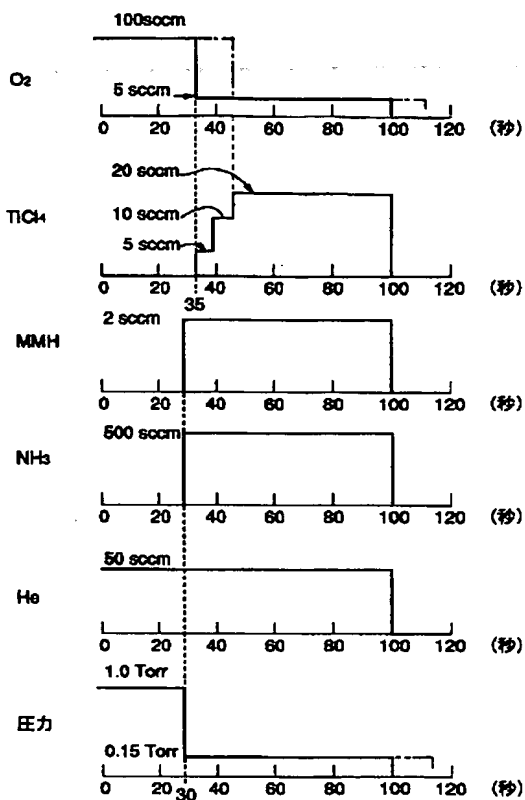
【図3】



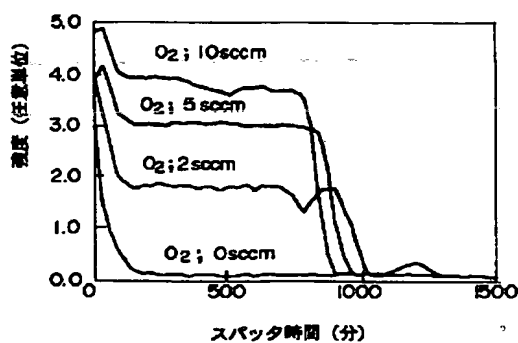
【図5】



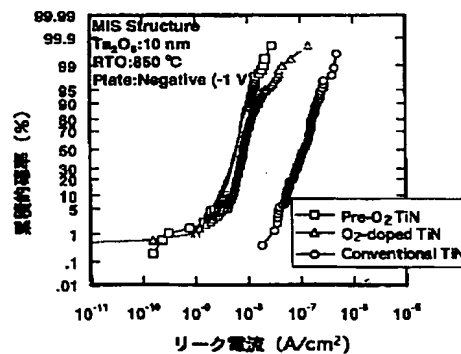
【図4】



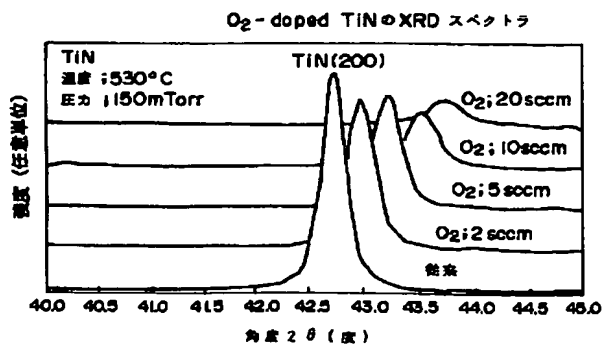
【図8】



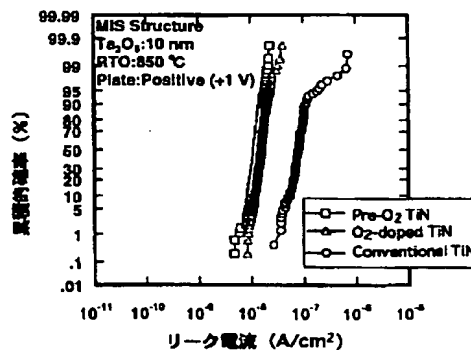
【図10】



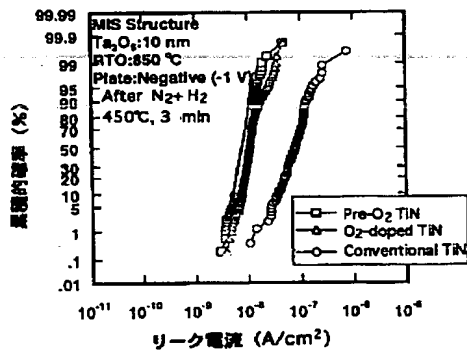
【図9】



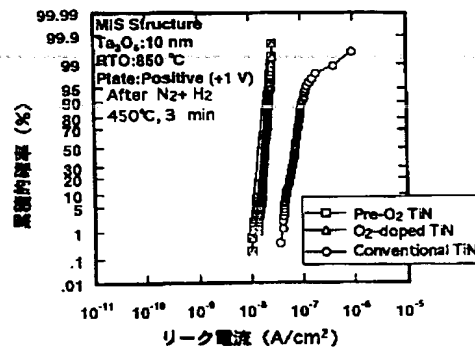
【図11】



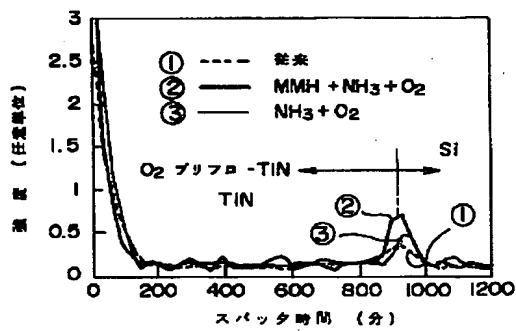
【図12】



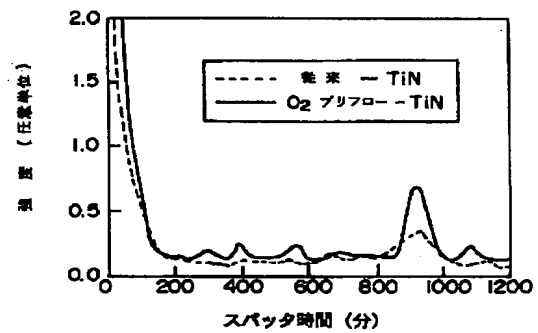
【図13】



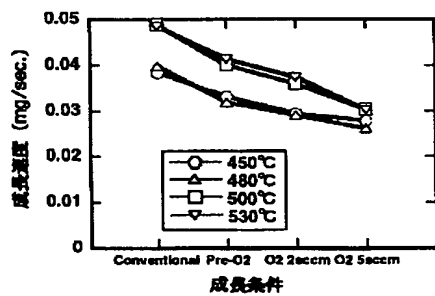
【図14】



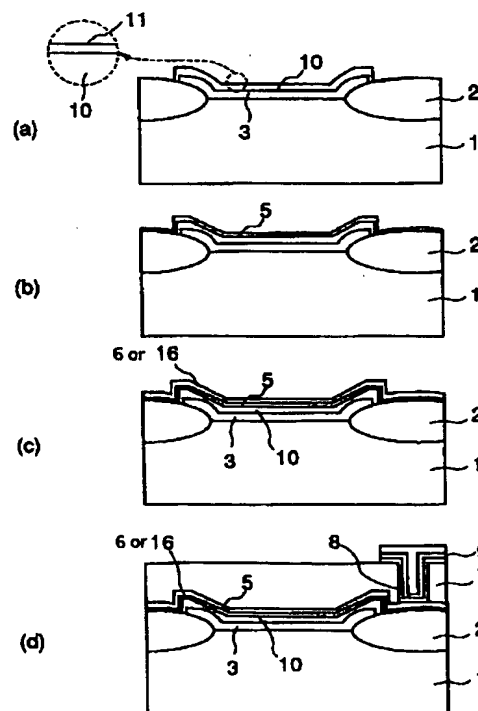
【図15】



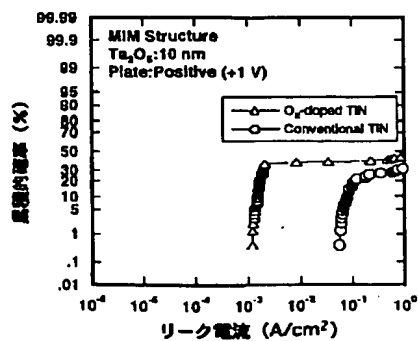
【図16】



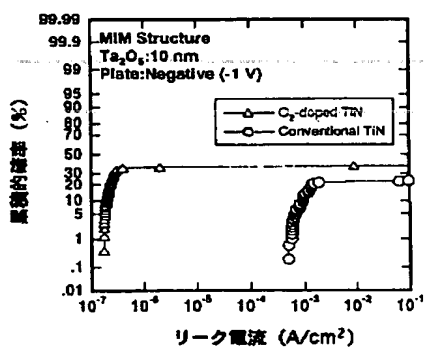
【図17】



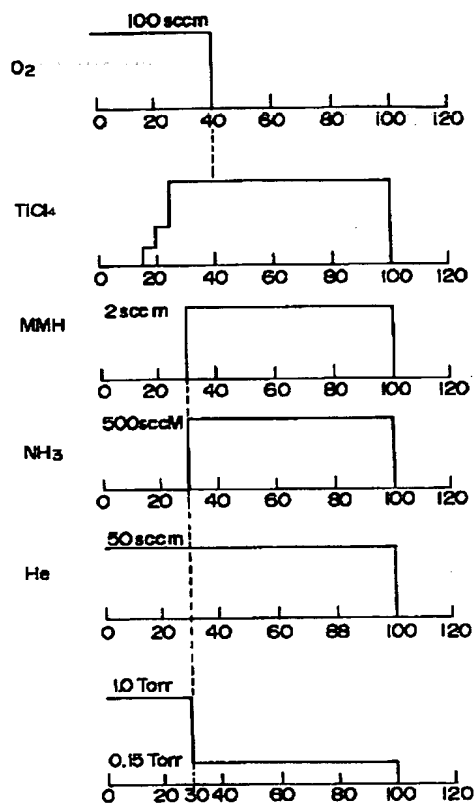
【図19】



【図18】



【図20】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.